

## PRODUCTION OF WALLASTONITE FINE PARTICLE

**Patent number:** JP11079729  
**Publication date:** 1999-03-23  
**Inventor:** WADA CHIHARU; KATAGIRI MAKOTO; OKADA TAKAHIKO; MASUDA TSUGUNARI;  
SAKAMAKI MAKOTO; MISAKI NORIHIKO  
**Applicant:** CHICHIBU ONODA CEMENT CORP  
**Classification:**  
- **International:** C01B33/24  
- **European:**  
**Application number:** JP19970242738 19970908  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP11079729

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To easily produce the subject material for a short time by hydrothermally treating a slurry prepared in a sepecific quantity ratio of a Si raw material to a Ca raw material to synthisize a calcium silicate hydrate, if necessary cracking, solid-liquid separating, firing in a specific temp. range or cracking after firing.

**SOLUTION:** The Si raw material and the Ca raw material are mixed in the solar ratio Ca/Si of 0.5-1.5 and fired at 700-1200 deg.C. As the Si raw material, diatom earth, quartz rock, quartz, various amorphous silica or the like is preferable. As the Ca raw material, quick lime, slaked lime, calcium carbonate, lime stone or the like is preferable. Any raw material is desirably pulverized and particularly the Si raw material is desirably small in particle size. The hydrothermal treatment is desirably carried out at 80-250 deg.C under saturated steam pressure. As the calcium silicate hydrate, any of amorphous or crystalline one is used and one treated at 80-150 deg.C to form into the calcium silicate amorphous hydrate is preferable.

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
C 0 1 B 33/24	1 0 1	C 0 1 B 33/24 1 0 1
// C 0 4 B 35/22		C 0 4 B 35/22

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-242738

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月8日

(71) 出願人 000000240

太平洋セメント株式会社

東京都千代田区西神田三丁目8番1号

(72) 発明者 和田 千春

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 秩父小

野田株式会社中央研究所内

(72) 発明者 片桐 誠

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 秩父小

野田株式会社中央研究所内

(72) 発明者 岡田 能彦

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 秩父小

野田株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 有賀 三幸 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウォラストナイト微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 Si原料とCa原料のCa/Siモル比を0.5~1.5に調合したスラリーを水熱処理してケイ酸カルシウム水和物を合成した後、該ケイ酸カルシウム水和物を解砕して又は解砕しないで固液分離し、700~1200℃で焼成し又は焼成してから解砕するウォラストナイト微粒子の製造方法。

【効果】 物理的な粉砕力に頼らずに水熱合成したケイ酸カルシウム水和物を焼成することで容易にウォラストナイトの微粒子を得ることができる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 Si原料とCa原料のCa/Siモル比を0.5~1.5に調合したスラリーを水熱処理してケイ酸カルシウム水和物を合成した後、該ケイ酸カルシウム水和物を解砕して又は解砕しないで固液分離し、700~1200℃で焼成し又は焼成してから解砕することを特徴とするウォラストナイト微粒子の製造方法。

【請求項2】 ケイ酸カルシウム水和物が、ケイ酸カルシウム非晶質水和物(CSH)である請求項1記載のウォラストナイト微粒子の製造方法。

【請求項3】 得られるウォラストナイト微粒子の平均粒径が、5 $\mu$ m以下である請求項1又は2記載のウォラストナイト微粒子の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックス原料等として有用なウォラストナイト微粒子を、容易にかつ短時間で製造する方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】セラミックス原料等として用いられるウォラストナイトには、 $\beta$ -ウォラストナイトと $\alpha$ -ウォラストナイトの二種類があり、天然には $\beta$ -ウォラストナイトが豊富に産することから、平均粒径数百 $\mu$ m~数 $\mu$ m程度に粉砕・解砕された $\beta$ -ウォラストナイトが市販されている。

【0003】このような天然鉱物を工業的に粉砕する場合、ボールミルが最も簡便であるが、数 $\mu$ m~1 $\mu$ m以下の超微粒子にすることは、ボールミルではあまりにも時間を要し現実的ではない。一方、数 $\mu$ m~1 $\mu$ m以下の超微粒子を製造できる粉砕機としてアトライター方式の装置が各種市販されている。これらはミル容器内に大量に充填された小径メディアを翼状、螺旋状、ディスク状などのシャフトを高速回転させることでメディアを強制的に回転させ、その際の強力なせん断エネルギーでスラリーとして供給される被粉砕物を微粉砕するものである。

【0004】しかし、これらの装置では、目標とする粉砕粒径によって使用するメディア径や出発原料粒径が規制される。例えば、目標粒径が数 $\mu$ mならばメディア径は $\phi$ 1~3mmで出発原料の平均粒径は10 $\mu$ m程度、1 $\mu$ m以下のいわゆる超微粒子が目標ならばメディア径は $\phi$ 0.1~0.5mm程度で出発原料の平均粒径は5 $\mu$ m以下とされるのが一般的である。

【0005】このように出発原料粒径に制約があるのは、超微粒子まで粉砕すべくメディア径を小さくすると、粗粒を粉砕するには局所的な粉砕エネルギーが不足するためであり、また、それ以前の問題として小径メディアと粉砕物のスラリーを分離するためのギャップが極めて狭く、粗粒を循環させることが物理的に不可能という構造的な問題があるためである。特にウォラストナイ

トの場合、微粒化と共に著しく粘性が向上するため、仮に微粒化したとしても高粘性のため詰まりが発生することが多い。従って、これらの装置を用いて粗粒から微粒子を得るには、多段の粉砕あるいは予備粉砕が必要となり、出発原料が粗いものほどその手間は膨大となる。

【0006】他の方法として、乾式粉砕機と分級機を併用して、微粒子のみを分級する方法も挙げられるが、数 $\mu$ m~1 $\mu$ m以下の超微粒子の製造を目的とするには量産面で適さず、また設備費の問題も生じる。

**【0007】**

【発明が解決しようとする課題】このように、ウォラストナイトのような粗粒を高度に微粉砕するには、各段階において別々の粉砕機や粉砕メディアが必要となるか、または分級機が必要となり、多大な人件費や設備費を要することになる。従って、ウォラストナイトをより容易に、すなわち、より少ない設備で、より短時間で微粉砕し得る方法が求められている。

【0008】すなわち本発明は、粉砕時間をより短縮化すると共に、アトライターやアニュラー型ミルのように特殊な微粉砕装置を用いた場合は勿論のこと、ボールミルのような粉砕エネルギーの小さい簡便な装置を用いた場合でも、これらでは通常製造困難とされているウォラストナイト超微粒子を容易に得ることを目的とする。

**【0009】**

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行い、上述の理由により物理的な粉砕のみでウォラストナイトの微粒子を得るのは困難であり、ウォラストナイトに転移する物質を化学的に合成するのが望ましいと判断した。そして、更に研究を重ねた結果、焼成によりウォラストナイトに転移するカルシウムシリケート水和物を水熱合成し、これを焼成すればウォラストナイト微粒子ないしはその集合体得られ、物理的な粉砕力をほとんど用いることなく、ウォラストナイトの微粒子が容易に製造可能となることを見出し、本発明を完成した。

【0010】すなわち本発明は、Si原料とCa原料のCa/Siモル比を0.5~1.5に調合したスラリーを水熱処理してケイ酸カルシウム水和物を合成した後、該ケイ酸カルシウム水和物を解砕して又は解砕しないで固液分離し、700~1200℃で焼成し又は焼成してから解砕することを特徴とするウォラストナイト微粒子の製造方法を提供するものである。

**【0011】**

【発明の実施の形態】本発明で用いられるSi原料としては、例えば珪藻土、珪石、石英、各種非晶質シリカ等が好ましいものとして挙げられる。なお、ゼオライト、セメント等のほか、フライアッシュ、高炉スラグ、コンクリート廃材、微粒石粉、ALC廃材、ケイカル廃材等のリサイクル資源なども使用できないことはないが、純度、反応性などの面で好ましくない。

【0012】また、Ca原料としては、例えば生石灰、消石灰、炭酸カルシウム、石灰石等が好ましいものとして挙げられる。セメント、コンクリート廃材、ALC廃材、ケイカル廃材等も使用できないことはないが、純度、反応性などの面で好ましくない。

【0013】何れの原料も、粉碎されたものが望ましく、特にSi原料は粒度の小さいものが望ましい。Ca原料とSi原料を水熱処理すると、溶出したCaイオンがSi原料表面を覆い、そのCaイオンに対してSi原料からSiイオンが供給されることでSi原料の表面にケイ酸カルシウム水和物が形成されていくため、Si原料が粗いと得られるケイ酸カルシウム水和物も見掛け上粗大なものとなり、それを焼成して得られるウォラストナイト微粒子の集合体も見掛け上大きな塊として形成されることになり、後工程の解砕に要する労力が大きくなるためである。従って、Si原料が微細であればあるほどより小さな微粒子が得られることになる。

【0014】これらのSi原料及びCa原料の使用割合は、Ca/Siモル比が0.5~1.5であることが必要であり、0.8~1.2、更に1前後、特に1であることが好ましい。Ca/Siモル比が1.5を超える場合は、余剰なCaOや $\beta$ -C<sub>2</sub>Sが生成してウォラストナイトが減少し、また0.5に満たない場合、焼成によりウォラストナイトは生成するが、同時に余剰のSiO<sub>2</sub>が非晶質ガラス相、クリストバライトとして析出する。

【0015】このCa/Siモル比が1以下のSi原料とCa原料に水を混合してスラリーを調製する。この場合、水/固体比(W/S)は10~20であるのが好ましい。W/Sが10未満では操作性が悪く、W/Sが20を超えると収率が悪くなる傾向がある。

【0016】次にこのスラリーを水熱処理する。処理温度及び圧力は高いほど反応性も良くなるが、処理温度は80~250℃、圧力は飽和水蒸気圧が望ましい。処理温度が80℃未満ではケイ酸カルシウム水和物が生成しにくくなるため適さず、80~150℃の範囲ではケイ酸カルシウム非晶質水和物(CSH)が生成し、150℃を超え、又は反応時間が長くなるとゾノトライト、トバモライト、ジャイロライト、オーケナイト等のケイ酸カルシウム結晶質水和物が生成しやすくなる。なお、処理温度が250℃を超えても特段の不都合は無く、より結晶性の良いケイ酸カルシウム水和物が得られるが、圧力容器など設備コストを考慮しても、本発明ではそこまで結晶性の良いケイ酸カルシウム水和物は必要としない。本発明では、これら非晶質・結晶質のいずれのケイ酸カルシウム水和物を合成し利用することもできるが、80~150℃の処理温度でCSHとするのがより好ましい。結晶質水和物の場合、ウォラストナイトへの転移に際し、ウォラストナイトの形状がケイ酸カルシウム結晶質水和物の形態に左右されやすいため、CSHの場合よりも結晶成長に対する留意が必要となる。

【0017】このようにして得られたケイ酸カルシウム水和物は、必要に応じて前解砕した後、通常の方法により固液分離し、固体を焼成する。前解砕は行っても行わなくてもよいが、行った場合には、焼成後の後解砕を省略することもできる。解砕方法としては特に限定されないが、湿式粉碎によるのが好ましく、粉碎機はボールミル等の微粉碎機、アトライター、アニュラー型ミル等の超微粉碎機など、種々の方式のものを使用することができるが、ボールミル等の微粉碎機で十分である。焼成温度は、水熱処理温度、出発原料等に依存するが、700~1200℃の範囲であることが必要であり、800~1150℃、特に900~1000℃が好ましい。焼成温度が700℃に満たない場合ウォラストナイトは生成せず、1200℃を超える場合は、時間にも依存するが、ウォラストナイトが低温型の $\beta$ 相から $\alpha$ 相に転移し、その際に液相生成に伴う著しい粒成長を起こすため、微粒子が得られ難くなる。

【0018】なお、水熱処理温度、出発原料を調整して縮合度の高いCSHを生成した場合には、焼成温度を下げることもできる。また、焼成時間は水熱処理温度等や焼成温度に依存するが、通常1時間程度で十分である。

【0019】このようにして得られた $\beta$ -ウォラストナイトは、5 $\mu$ m以下の微粒子ないしその集合体となる。この集合体は、天然鉱物のような強固に結合した結晶集合体ではないため、容易に解砕することができる。この後解砕の方法としては特に限定されないが、湿式粉碎によるのが好ましく、粉碎機はボールミル等の微粉碎機、アトライター、アニュラー型ミル等の超微粉碎機など、種々の方式のものを使用することができるが、ボールミル等の微粉碎機で十分である。この後解砕により、最終的に5 $\mu$ m以下、特に1 $\mu$ m以下のウォラストナイト超微粒子とするのが好ましい。なお、焼成前に前解砕を行っている場合には $\beta$ -ウォラストナイトは5 $\mu$ m以下の超微粒子の状態を得られるため、後解砕を省略することもできるが、所望の粒径に応じて適宜後解砕することもできる。

【0020】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0021】実施例1

珪藻土と工業用消石灰をCa/Siモル比1の割合で混合し、W/S=10.0のスラリーを調製して、140℃で1時間水熱処理してCSHを合成した。これを表1に示す焼成温度で1時間焼成した。X線回折により焼成物の結晶相を同定したところ、 $\beta$ -ウォラストナイトであった。次いで、この $\beta$ -ウォラストナイトをボールミルにより24時間湿式で後解砕した。後解砕条件は、ミル容積：400リットル、ミル回転数：100rpm、メディア： $\phi$ 5mmのアルミナボール400kg、上記 $\beta$ -ウォラストナイト100kgに水200kgとした。この結果を表1に示すように、得られた $\beta$ -ウォラストナイトの平均粒径(レーザー散乱・回折

法)は、従来では考えられないほどの超微粒子であった。上記 $\beta$ -ウォラストナイトの解砕前の走査型電子顕微鏡(SEM)写真( $\times 50,000$ )を図1に、解砕後のSEM写真( $\times 50,000$ )を図2に示すが、 $\beta$ -ウォラストナイト超微粒子の平均粒径は、解砕前の $\beta$ -ウォラストナイト超微粒子集合体の1個1個の超微粒子と同等であり、超微粒子の集合体が容易に解砕されたことが窺われる。

#### 【0022】実施例2

珪藻土と工業用消石灰をCa/Siモル比1.2の割合で混合し、W/S=10.0のスラリーを調製し、90℃で3時間水熱処理してCSHを合成した。これを表1に示す焼成温度で1時間焼成した。X線回折により焼成物の結晶相を同定したところ、 $\beta$ -ウォラストナイトを主体とするものであった。次いで、この焼成物を実施例1と同様の条件でボールミルにより24時間湿式で後解砕した。この結果を表1に示すように、得られた $\beta$ -ウォラストナイトの平均粒径(レーザー散乱・回折法)は、従来では考えられないほどの超微粒子であった。

#### 【0023】実施例3

珪藻土と工業用消石灰をCa/Siモル比0.8の割合で混合し、W/S=10.0のスラリーを調製し、90℃で3時間水熱処理してCSHを合成した。これを表1に示す焼成温度で1時間焼成した。X線回折により焼成物の結晶相を同定したところ、 $\beta$ -ウォラストナイトを主体とするものであった。次いで、この焼成物を実施例1と同様の条件でボールミルにより24時間湿式で後解砕した。この結果を表1に示すように、得られた $\beta$ -ウォラストナイトの平均粒径(レーザー散乱・回折法)は、従来では考えられないほどの超微粒子であった。

#### 【0024】実施例4

実施例2において、後解砕に代えてこれと同様の条件でCSHを前解砕し、後解砕を行わない以外は、実施例2と同様にして $\beta$ -ウォラストナイト超微粒子を得た。この結果を表1に示す。

#### 【0025】実施例5

Si原料として非晶質シリカを用いてCSHを得た以外は実施例3と同様にして $\beta$ -ウォラストナイト超微粒子を得た。この結果を表1に示す。

#### 【0026】実施例6～8

珪藻土と工業用消石灰をCa/Siモル比1の割合で混合し、W/S=10.0のスラリーを調製し、200℃で1時間水熱合成してゾノトライトを得た。これらを表1に示す焼成温度で1時間焼成した。X線回折により焼成物の結晶相を同定したところ、何れも $\beta$ -ウォラストナイトであった。次いで、これらの焼成物を、実施例1～3と同様の条件でボールミルにより24時間湿式で後解砕した。この結果を表1に示すように、各実施例で得られた $\beta$ -ウォラストナイトの平均粒径(レーザー散乱法)は、従来では考えられないほどの超微粒子であった。

#### 【0027】実施例9

実施例7において、後解砕に代えてこれと同様の条件でCSHを前解砕し、後解砕を行わない以外は、実施例7と同様にして $\beta$ -ウォラストナイト超微粒子を得た。この結果を表1に示す。

#### 【0028】実施例10～11

実施例1のCSHを1200℃で(実施例10)、実施例6のゾノトライトを1200℃で(実施例11)それぞれ20分焼成した以外は、実施例1又は6と同様にして $\beta$ -ウォラストナイト超微粒子を得た。この結果を表1に示す。

#### 【0029】比較例1及び2

実施例1において、焼成条件を650℃(比較例1)、1300℃(比較例2)とした以外は同様に操作して焼成物を得た。比較例1のものにウォラストナイトは認められなかったため、解砕とその後の粒度測定は行わなかった。比較例2のものは $\alpha$ -ウォラストナイトが生成しており、1個1個のウォラストナイト粒子は大きく成長していた。これを実施例1と同条件で後解砕した結果、平均粒径が5 $\mu$ mを超えるものであり、実施例のものより劣るものであった。

#### 【0030】比較例3

Ca/Siモル比を2としてCSHを合成した以外は実施例2と同様に操作した。このものはウォラストナイトも認められたが、ほとんどが $C_2S$ であったため、解砕とその後の粒度測定は行わなかった。

#### 【0031】比較例4及び5

実施例6において、焼成温度を650℃(比較例4)、1300℃(比較例5)とした以外は同様に操作して焼成物を得た。比較例4のものはウォラストナイトが認められずゾノトライトのままであったため、解砕とその後の粒度測定は行わなかった。比較例5のものは $\alpha$ -ウォラストナイトが生成しており、1個1個のウォラストナイト粒子は大きく成長していた。これを実施例1と同条件で後解砕した結果、平均粒径が5 $\mu$ mを超えるものであり、実施例のものより劣るものであった。

#### 【0032】

#### 【表1】

		ケイ酸カルシウム	前解砕	焼成温度 (°C)	後解砕	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例	1	CSH	無	800	有	0.16
	2	CSH	無	950	有	0.30
	3	CSH	無	1100	有	0.51
	4	CSH	有	950	無	0.37
	5	CSH	無	1100	有	0.60
	6	Xo	無	800	有	0.60
	7	Xo	無	950	有	0.65
	8	Xo	無	1100	有	0.79
	9	Xo	有	950	無	0.58
	10	CSH	無	1200	有	2.3
	11	Xo	無	1200	有	3.1
比較例	1	CSH	無	650	無	—
	2	CSH	無	1300	有	5.4
	3	CSH	無	950	無	—
	4	Xo	無	650	無	—
	5	Xo	無	1300	有	6.1

Xo: ソノトライト

## 【0033】

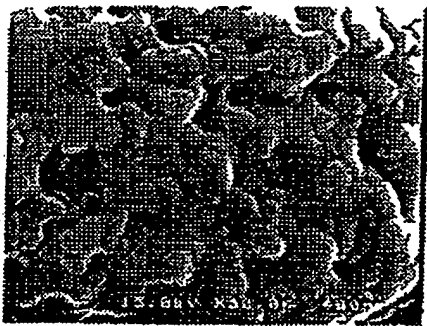
【発明の効果】本発明によれば、物理的な粉砕力に頼らずに水熱合成したケイ酸カルシウム水和物を焼成することで容易にウォラストナイトの微粒子を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】原料スラリーを焼成して得られた $\beta$ -ウォラストナイト超微粒子集合体の解砕前のSEM写真( $\times 50,000$ )である。

【図2】解砕後の $\beta$ -ウォラストナイト超微粒子のSEM写真( $\times 50,000$ )である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 増田 嗣也  
埼玉県熊谷市月見町二丁目1番1号 秩父  
小野田株式会社中央研究所内

(72)発明者 酒巻 誠  
千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 秩父小  
野田株式会社中央研究所内

(72)発明者 三崎 紀彦  
山口県小野田市大字小野田6276番地 秩父  
小野田株式会社中央研究所内